

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-255447

(43)Date of publication of application : 05.10.1993

(51)Int.Cl. C08F212/06
C08F220/18
C08F220/36
C08L101/00
G02C 7/04
//(C08L101/00
C08L 39:00)

(21)Application number : 04-353933 (71)Applicant : IOLAB CORP

(22)Date of filing : 16.12.1992 (72)Inventor : BEARD CHARLES D
DODDI NAMASSIVAYA
YAMADA AKIRA

(30)Priority

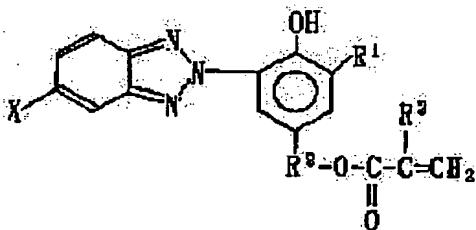
Priority number : 83 512860 Priority date : 11.07.1983 Priority country : US
84 592764 26.03.1984 US

(54) PREPARATION OF ULTRAVIOLET ABSORBING COPOLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an ultraviolet absorbing copolymer composition containing an ethylenically unsaturated monomer and a novel ultraviolet absorbing compound that has improved ultraviolet absorbing properties and is useful for intraocular lenses, etc., due to its ability to effectively absorb ultraviolet rays.

CONSTITUTION: The composition contains a copolymer of (A) an ethylenically unsaturated monomer (e.g. styrene, an acyclic acid ester, etc.), with (B) a compound of formula I (wherein X is H or a halogen; R1 is H, a 4-6C t-alkyl, etc.; R2 is a 2-10C alkylene; ad R3 is H or CH3). As component (B), 2-(2'-hydroxy-5'- methacryloyloxypropyl-3'-t-butylphenol)-5-chloro-2H-benzotriazole is preferred. Further, the compound of formula I may use a 2'-hydroxy-5'-(hydroxyalkyl) phenyl-2H-benzotriazole of formula II as the starting material.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-255447

(43)公開日 平成5年(1993)10月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 212/06	M J W	7211-4 J		
220/18	MMC	7242-4 J		
220/36	MMQ	7242-4 J		
C 08 L 101/00	L S Z	7242-4 J		
G 02 C 7/04				

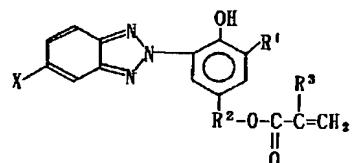
審査請求 有 発明の数2(全11頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-353933	(71)出願人	591246780 アイオーラブ・コーポレーション IOLAB CORPORATION アメリカ合衆国カリフォルニア州91711- 4881クレアモント・アイオーラブドライブ 500
(62)分割の表示	特願昭59-141575の分割	(72)発明者	チャールズ・デビッド・ピアード アメリカ合衆国カリフォルニア州91024シ エラメドレ・ブルツクサイドライン507
(22)出願日	昭和59年(1984)7月10日	(72)発明者	ナマツシバヤ・ドッディ アメリカ合衆国カリフォルニア州91786ア ップランド・エリンアベニュー1658
(31)優先権主張番号	5 1 2 8 6 0	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(32)優先日	1983年7月11日		最終頁に続く
(33)優先権主張国	米国(US)		
(31)優先権主張番号	5 9 2 7 6 4		
(32)優先日	1984年3月26日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

(54)【発明の名称】 紫外線吸収性組成物

(57)【要約】

【目的】 紫外線吸収性組成物を提供する。
【構成】 エチレン性不飽和モノマーと有効量の式
【化1】

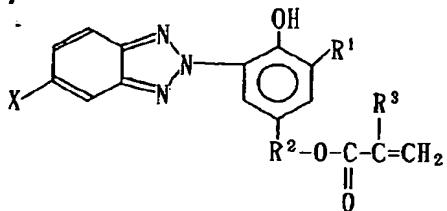


式中、XはH又はハロゲンであり；R¹はH、CH₃並びに炭素数4～6のt-アルキルより成る群から選択され；R²は直鎖又は枝分れ鎖状のC₂～C₁₀アルキレンであり；且つR³はH又はCH₃である、の化合物との共重合体を含有して成る組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン性不飽和モノマーと有効量の式

【化1】



式中、XはH又はハロゲンであり；R¹はH、CH₃並びに炭素数4～6のt-アルキルより成る群から選択され；R²は直鎖又は枝分れ鎖状のC₂～C₁₀アルキレンであり；且つR³はH又はCH₃である、の化合物との共重合体を含有して成ることを特徴とする紫外線吸収性組成物。

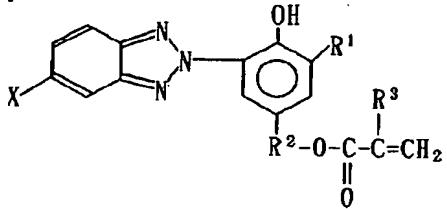
【請求項2】 該エチレン性不飽和モノマーがスチレン、メチルスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、エチレン、プロピレン及びそれらの混合物より成る群から選ばれる特許請求の範囲第1項記載の組成物。

【請求項3】 該化合物が2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピル-3'-t-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾールであり且つそれを0.05～20重量%含有して成る特許請求の範囲第1項記載の組成物。

【請求項4】 メタクリル酸メチルと0.05～5.0重量%の2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピル-3'-t-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾールとの共重合体を含有して成る特許請求の範囲第1項記載の組成物。

【請求項5】 有機重合体及び紫外線吸収剤としての0.05～20重量%の式

【化2】



式中、XはH又はハロゲンであり；R¹はH、CH₃並びに炭素数4～6のt-アルキルより成る群から選択さ

れ；R²は直鎖又は枝分れ鎖状のC₂～C₁₀アルキレンであり；且つR³はH又はCH₃である、の化合物から成ることを特徴とする組成物。

【請求項6】 該有機重合体がポリハロゲン化ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリハロゲン化ビニリデン、ポリカーボネート及びアクリロニトリル-ブタジエンースチレンターポリマーより成る群から選ばれる特許請求の範囲第5項記載の組成物。

【請求項7】 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピル-3'-t-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾールの単独重合体を含んで成る特許請求の範囲第5項記載の組成物。

【請求項8】 該単独重合体を0.05～5重量%含有して成る特許請求の範囲第7項記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は紫外線吸収性重合体組成物に関するものである。

【0002】重合体材料による紫外領域内の放射線の吸収は光に誘発される重合体の劣化の主原因である。

【0003】有害領域の光を吸収するためすなわち重合体中の光吸収性官能基の励起の結果として生じるエネルギーを消滅させるために、光に敏感な重合体に対して低分子量の紫外“安定剤”を添加することが一般的に行なわれている。

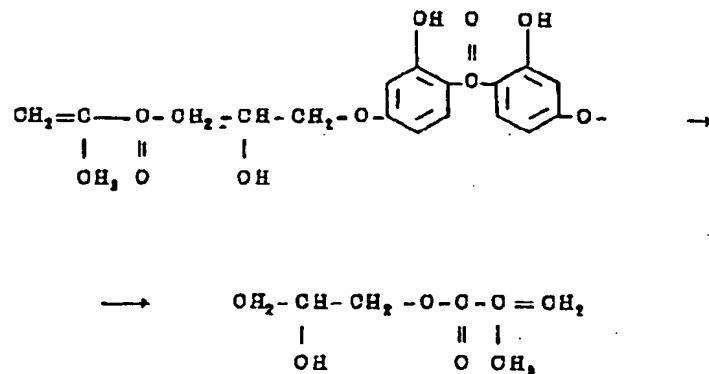
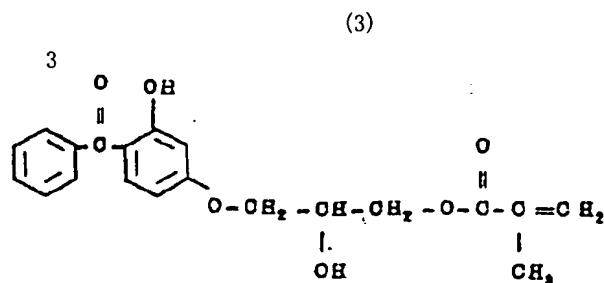
【0004】種々の低分子量紫外吸収体すなわち消光体が、それを添加した重合体の分解の抑制又は遅延に有効であるけれども、種々の媒体中への抽出性及び／又は高い温度における重合体の処理又は加工の間の揮発性が、それらの有用性に対する制限をもたらしている。

【0005】この問題は紫外吸収体すなわち消光体として機能することができる構造部分を含有する共重合可能なモノマーの合成によって、かなりの範囲まで改善されている。このようなモノマーの共重合は、低下した抽出性及び揮発性と共に増大した安定性、すなわち、紫外線への暴露における劣化への抵抗性を有する共重合体の生成をもたらす。適当なマトリックス重合体へのこのような共重合体の添加は前者に対してこれらの性質を付与する。

【0006】紫外吸収性ハードコンタクトレンズの製造に使用するために米国特許第4,304,895号に開示されているような、アクリルモノマーとの共重合が可能なモノマー状の紫外吸収体の例は

【0007】

【化3】



【0008】2-ヒドロキシ-4-メタクリロキシベンゾフェノン及びその混合物である。同様に、アリル-2-ヒドロキシベンゾフェノンとたとえばアクリル酸メチルのようなアクリル酸エステルとの共重合は米国特許第4, 310, 650号に記されており、また2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンのエチレン性不飽和誘導体と他のビニル系コモノマーとの共重合は米国特許第3, 162, 676号に広く開示されている。

【0009】収縮又はその他の損傷あるいは自然の劣化によって天然の水晶体を外科的に取除いた者が使用するために、紫外吸収性のレンズが特に望まれている。このような水晶体除去によって生じる無水晶体症の視力矯正は、眼鏡、コンタクトレンズ又は眼内レンズの形態にあるものとすることができる高いプラス矯正レンズの使用を要する。

【0010】目に入る入射光の一部は通常は目の種々の部分によって吸収されるので、吸収されないすなわち透過した部分のみが網膜に当る。入射光は、いうまでもなく、紫外、可視及び赤外を含む波長の全スペクトルから成っている。

【0011】網膜は約300nmまでの波長を有する光の部分を優先的に吸収する。水晶体は約300nmから約400nmに至る波長を優先的に吸収する。目の他の部分によるスペクトルの可視部分の特性的な吸収もまた存在する。人間の目における種々の吸収の全体的な結果は、吸収されない光の網膜への透過を許すということであって、この光は波長及び各波長における強度によって限定される。水晶体が存在していない無水晶体症の目ににおいては300~400nmの光が網膜まで透過するこ

と及びスペクトルの可視領域における吸収もまた、このような可視光が水晶体によって吸収されている程度まで変化することは明らかである。それ故、無水晶体症において網膜に当る光の全スペクトルは正常な目におけるものとは異なっている。

【0012】眼内レンズ及びハードコンタクトレンズは、現在ポリメタクリル酸メチル重合体によって製造されるが、この重合体はかかる製品に対して望ましい性質の組合わせ、特に光学的透明性、特定の屈折力となるようにカット及び研磨又は成形しうる可能性及び化学的不活性を示す。PMMAの紫外吸収レンズは、1mmの重合体フィルムの厚さに基づいて少なくとも85%の光の吸収を達成しながら、これらの性質を保持することが必要である。その上、レンズの黄化を避けるために400nmを超える波長においては吸収を確実に中断しなければならない。

【0013】アクリル酸エステルモノマーとの共重合が可能なヒドロキシベンゾフェノン類は効果的な紫外吸収体であり且つ化学的に安定な共重合体を生じるけれども、1mmの厚さで400nmにおいて85%の紫外吸収を達成するためには比較的多量、すなわち、重量で3~10%を重合体中に導入しなければならず、且つこれらの化合物は可視領域にまでわたっているきわめて広い吸収帯を示す。かくして、有効な紫外吸収を提供するために十分な量のベンゾフェノンを含有する重合体は、著しく黄色の色調を有していることが多い。

【0014】かくして本発明の目的は、改良した紫外吸収特性を有する共重合体組成物を提供することにある。ビニルモノマーとの共重合が可能な新規紫外吸収性化合

物を提供することはもう一つの目的である。さらに他の目的はアクリル系のモノマーと共に重合させるとときに1mmの厚さで400nmの入射紫外線の少なくとも85%を吸収するために有効な組成物を提供することにある。

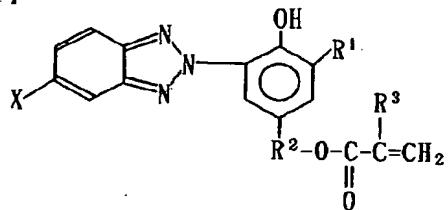
【0015】300～400nmの範囲の紫外線を効果的に吸収するが400nmを超える波長においては確実に吸収を中断する新規組成物を提供することもまた目的の一つである。

【0016】本発明のこれら及びその他の目的は以下の説明により明らかであろう。

【0017】本発明は新規組成物として、式

【0018】

【化4】



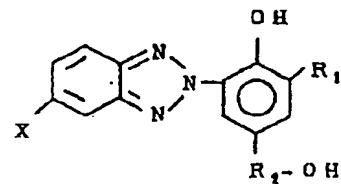
【0019】式中でXはH又はハロゲンであり、R¹はH、CH₃及び4～6炭素のt-アルキルから成るグループから選択し、R²は直鎖でも分枝れ鎖であってよいC₂～C₁₀アルキレンであり、R³はH又はCH₃である、の2-ヒドロキシ-5-アクリリロキシアルキルフェニル-2H-ベンゾトリアゾール類との共重合体を含有して成る紫外線吸収性組成物を提供する。

【0020】上に定義したベンゾトリアゾール類は、たとえばメタクリル酸メチルのようなビニルモノマーと共に重合させて、眼内レンズ及びコンタクトレンズの製造に有用な光学的に透明な重合体を与えることができる。重量で0.05乃至約20%のベンゾトリアゾール化合物を共重合体中に導入すればよいが、1mmのフィルムの厚さで400nmにおいて85%の吸収を行なうための最低有効量はベンゾトリアゾール化合物の特定構造に依存する。ベンゾトリアゾールモノマーの高分子量単独重合体を製造して種々の有機材料中に配合することによって、それに紫外吸収性を付与することもできる。

【0021】上に定義したベンゾトリアゾールモノマーは、構造

【0022】

【化5】



【0023】の2'-ヒドロキシ-5'-(ヒドロキシアルキル)フェニル-2H-ベンゾトリアゾールから製

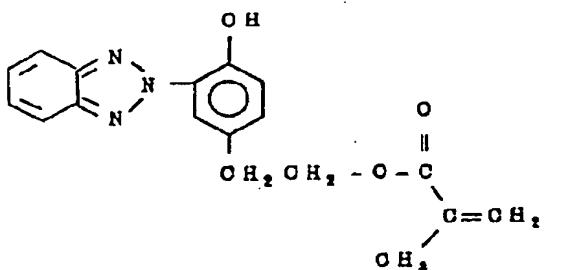
造することができるが、上式中でXはH、ハロゲン又は-C_nH_{2n-1}であり；R¹はH、CH₃及び4～6炭素のn-、sec-並びにt-アルキルから成るグループから選択し；且つR²は直鎖又は分枝れ鎖の何れでもよいC_nアルキレンであり、ここでnは2～10である。

【0024】本発明のベンゾトリアゾールモノマーのうち、特に好適な化合物はXがH又は塩素であり、R¹がH又はt-アルキルであり、R²がエチレン又はプロピレンであり且つR³がメチルであるものである。

10 【0025】上式によって包含される特定の好適化合物は、以下のものを含む：

【0026】

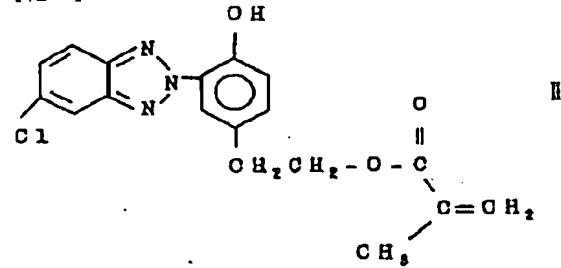
【化6】



【0027】2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール。

【0028】

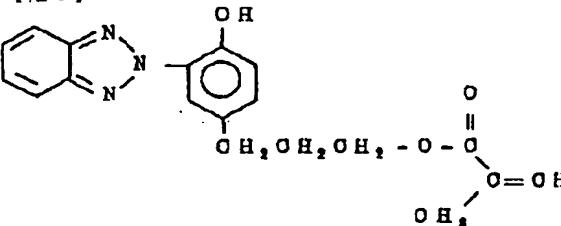
【化7】



【0029】2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール。

40 【0030】

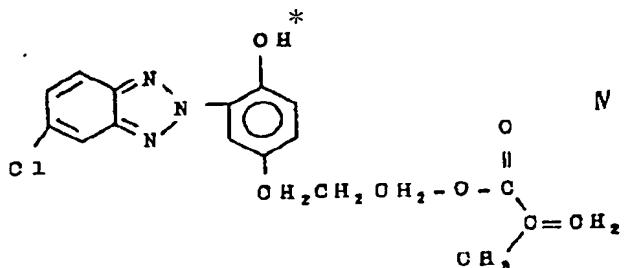
【化8】



【0031】2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリオキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾ

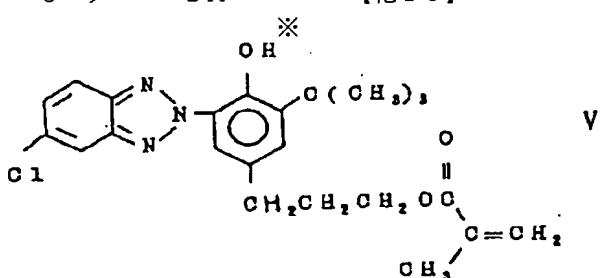
ール。

【0032】



【0033】2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール。

※【0034】
【化10】



【0035】2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピル-3'-t-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール。

【0036】特に好適な本発明のベンゾトリアゾール紫外吸収性モノマーは上記化合物Vである。この化合物はメタクリル酸メチル及び他のビニル系モノマーとの共重合が可能であって、1.0%以下の濃度においてすら共重合体に対して卓越した紫外吸収性を付与する。この化合物の製造、そのメタクリル酸メチルとの共重合及び生成した共重合体の紫外透過性を以下の例に記す。

【0037】例1

中間体3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-1-プロパノールの製造

200mlの無水エーテル中の3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸メチル(117g, 0.4モル)の溶液を不活性雰囲気下に氷水による冷却と共に水素化リチウムアルミニウム(17g, 0.45モル)と無水エーテル(800ml)の混合物中に滴下した。添加の完了後に、反応混合物を還流温度で1時間加熱し、次いで室温まで冷却した。冷却した混合物に対して80mlの3%水酸化ナトリウム水溶液を激しい攪拌及び氷水による冷却と共に滴下した。添加の完了後に、混合物を室温で30分間攪拌した。濾過によって白色沈殿を分離してエーテルで洗浄した。濾液と洗液を合わせて蒸発させた。残留物を真空蒸留して101g(95%)の生成物を得た。

【0038】例2

中間体3-(3'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-1-プロパノールの製造

3-(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-1-プロパノール(100g, 0.38モル)を500mlのトリフルオロ酢酸中に溶解した。この溶液を40℃で6時間攪拌したのち、氷-水混合物中に注下した。混合物を塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン層を炭酸ナトリウム水溶液で洗浄後に蒸発させた。残留物に400mlのメタノール中の水酸化ナトリウム(25g)の溶液を加えた。その混合物を室温で30分攪拌し、1N塩酸で中和したのち、塩化メチレンによって抽出した。塩化メチレン層を炭酸ナトリウム水溶液と水で洗浄したのち蒸発させた。残留物を真空蒸留して51g(64%)の生成物を得た。

【0039】例3

中間体2-t-ブチル-4-ヒドロプロピル-6-(4'-クロロ-2'-ニトロフェニルアゾ)フェノールの製造

4-クロロ-2-ニトロアニリン(72g, 0.42モル)を、たとえば文献[H. E. フィアズ - デービッド及びL. ブラツドレー、"染料化学の基礎的方法" 247頁(インターナショナル、ニューヨーク 1949)]記載のような常法によってジアゾ化した。ジアゾニウム塩溶液を3-(3'-t-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-1-プロパノール(88.5g, 0.42モル)、濃塩酸(108g)、水(920ml)及び硫酸ラウリルナトリウム(10g)の40℃における攪拌混合物に滴下した。この混合物を40℃で16時間攪拌したのち、放置した。アゾ染料の沈降後に、上澄液を傾瀉した。アゾ染料を温水で洗浄し、洗液を傾瀉した。このアゾ染料を、それ以上精製することなく、次の

反応に対して使用した。

【0040】例4

中間体2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシプロピル-3'-t-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾールの製造

例3のアゾ染料を1.7lのエタノール中に溶解した。1.7lの2N水酸化ナトリウム中の115gのグルコースの溶液をアゾ染料溶液に加えた。その混合物を室温で攪拌し、24時間の攪拌後に、131gの亜鉛末を反応混合物に加えた。混合物を室温においてさらに2時間攪拌した。濾過によって亜鉛を分離し、エタノール、塩化メチレン、次いで再びエタノールで洗浄した。濾液と洗液を合わせ、濃塩酸で酸性とした。水層を塩化メチレンによって抽出した。合わせた有機層を1N塩酸と水によって洗浄し、炭酸カリウムを用いて乾燥したのち、蒸発させた。残留物を真空蒸留して107g(61%)のベンゾトリアゾールを得た。留出物をカラムクロマトグラフィー及び再結晶によってさらに精製した。純試料は110~111℃の融点と311及び350nmにおけるλ極大ピーク($\epsilon_{311} = 1.44 \times 10^4$ 、 $\epsilon_{350} = 1.58 \times 10^4$ 1 mol⁻¹ cm⁻¹)を示した。

【0041】例5

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピル-3'-t-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾールの製造

塩化メタクリリル(5.9ml)とトリエチルアミン(8.5ml)を-5℃において250mlの塩化メチレン中の2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシプロピル-3'-t-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール(20g)の溶液に滴下した。反応混合物を0℃で終夜攪拌したのち、1N塩酸と水によって洗浄した。生成物の塩化メチレン溶液を硫酸ナトリウムによって乾燥し、アルミナカラムを通したのち、蒸発させた。生成物の粗収量は22g(90%)であった。メタノール-塩化メチレン混合物からの再結晶によって、重合品級の試料を得た；融点74.5~76.5℃。

【0042】例1の中間体の代りに適当なベンゾトリアゾールアルカノールを使用して同様な手順によって容易にその他の2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシアルキル-3'-t-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール類を製造することができる。アルカノールがC₃~C₈のこのようない化合物は、たとえば、米国特許第4,260,832号に記されている。

【0043】例6

重合

0.1gの例5のベンゾトリアゾール生成物、2.0gのアクリル酸エチル、22.9gのメタクリル酸メチ

ル、89μlの1-ドデカンチオール、0.12gのステアリン酸及び20.3mgのアズビスイソブチロニトリルをパイレックス管中に入れた。管をアルゴンでフラッシュしたのち封じた。混合物を70℃で6時間重合させた。このようにして得た0.4%のベンゾトリアゾールを含有する重合体を厚さ1mmのフィルム状に熱プレスした。GPOは紫外吸収基が重合体マトリックス中に化学的に結合していることを示した。フィルムは400nmにおいて17.2%、388nmにおいて0%の透過率を示した。

【0044】例7

重合

0.2gの例5のベンゾトリアゾール生成物、1.9gのアクリル酸エチル、23.0gのメタクリル酸メチル、89μlの1-ドデカンチオール、0.12gのステアリン酸及び20.3mgのアズビスイソブチロニトリルを用いて例6の手順に従った。0.8%のベンゾトリアゾールを含有する生成重合体から調製した厚さ1mmのフィルムは、400nmで3.4%、395nmで0%の透過率を示した。この例の重合体に対する紫外透過曲線を、公知の共重合可能な紫外吸収性モノマーである4-(2'-アクリロキシエトキシ)-2-ヒドロキシベンゾフェノン(共重合体A)10パーセントを含有するメタクリル酸メチルの共重合体と比較して、第1表にプロットする。参考として紫外吸収体を含有しない市販のアクリル樹脂に対する透過曲線をも第1図中に含めた。

【0045】以下の例は本発明の範囲内のその他のベンゾトリアゾール紫外吸収化合物の製造を記す。

【0046】例8

2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール

上記の化合物の合成は以下の反応スキームで示すように2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールの製造とエステル化を包含する。

【0047】2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールの製造

2000mlの三ツロフラスコに機械的攪拌機、滴下漏斗及び温度計を付した。反応器中に濃塩酸(150ml、1.8モル)を入れたのち、固体のo-ニトロアニリン(5.2g、0.4モル)を攪拌と共に加えた。スラリーを冰浴中で冷却し、内部の温度を外部からの冷却によって0~5℃の範囲に保ちながら亜硝酸ナトリウム(27g、0.39モル)の水溶液を滴下した。溶液を濾過して少量の固体粒子を除去した。

【0048】600mlの水中のp-ヒドロキシエチルアルコール(5.2g、0.4モル)、水酸化ナトリウム(16g、0.4モル)及び炭酸ナトリウム(120g、1.13モル)の溶液を調製し、内部温度

を $15 \pm 3^{\circ}\text{C}$ に保ちながら反応器中に攪拌と共に30分間にわたって滴下した。中間体のアゾ化合物が暗赤色油状物として分離し、それは2時間後に部分的に固化した。ガラス濾過器を用いる濾過によってそれを集め、400mlの2N水酸化ナトリウム溶液中に溶解した。その溶液に亜鉛末(120g、1.84モル)を少しづつ3時間にわたって加え、その間同時に200mlの25%水酸化ナトリウム溶液を滴下した。添加の完了後に、懸濁液は穏和な発熱反応により徐々に赤色から緑色に変化した。混合物を 70°C で1時間加熱して反応を完結させ、室温に冷却したのち濾過して亜鉛塩を除いた。黒褐色の濾液を濃塩酸溶液によって酸性とし、固体の生成物を吸引濾過によって集めて風乾した。固体粗生成物を分留管上で蒸留し(220°C 、0.1mm)、受器中で固化する黄色油を得た。アセトンからの2回の結晶化は、ほとんど無色の固体としての生成物(32.64g、融点 $126\sim127^{\circ}\text{C}$)を与えた。

【0049】 2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(150g、0.59モル)、メタクリル酸(55ml、0.65モル)、ヒドロキノン(2.4g)、p-トルエンスルホン酸-水和物(3g)及びトルエン(2l)を、デイーン及びスターク受器を付した3lのフラスコ中に入れた。混合物を1.5時間還流させたのち、さらに2.7gのp-トルエンスルホン酸-水和物を加え、還流をさらに15.5時間継続した。約10ml(理論量: 10.6g)の水を得たが、所望化合物の收率はガスクロマトグラフィーによって判定すると93.7%であった。さらに1gのp-トルエンスルホン酸を加え、還流をさらに3時間続けた。ガスクロマトグラフイーによって95.6%の收率が示された。反応混合物の冷却後に、それを炭酸水素ナトリウム、水、5%塩酸及び水によって洗浄した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥したのち、アルミナ(フイッシャー、8.0~20.0メッシュ)カラムによるクロマトグラフィーにかけた。溶剤の蒸発後に、残留物を蒸留したメタノールから2回再結晶した: 141.8g(74%)；純度:>99.9%(ガスクロマトグラフィー)。赤外及びNMRのデータは構造と一致した。

【0050】例9

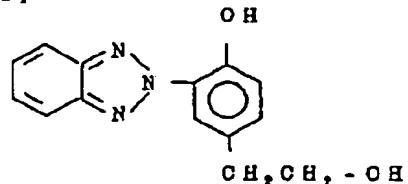
2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール

2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールを出発反応物として用いて、例8のものと類似の手順によって上記の化合物を合成した。匹敵する收率の精製モノマーが困難なしに得られた。

【0051】 好適な2'-ヒドロキシ-5'-アクリリルオキシアルキルフェニル-2H-ベンゾトリアゾールの製造における中間体として特に有用なベンゾトリアゾ

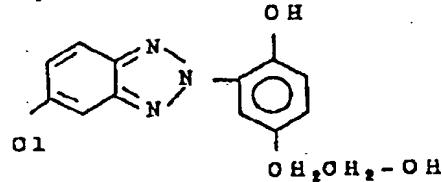
ールフェニルアルコールは次のようなものである:

a) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール

【0052】**【化11】**

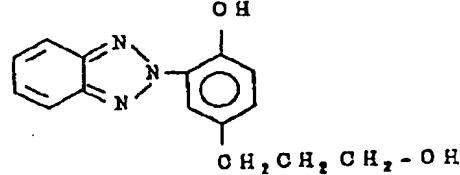
【0053】 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(I)の製造における中間体として;

b) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール

【0054】**【化12】**

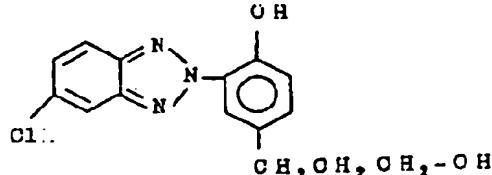
【0055】 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシエチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール(I I)の製造における中間体として;

c) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール

【0056】**【化13】**

【0057】 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシプロピルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(I I I)の製造における中間体として;

d) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシプロピルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール

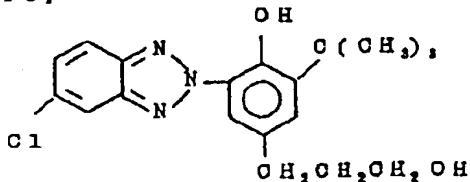
【0058】**【化14】**

【0059】2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシプロピルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール(IV)の製造における中間体として;及び

e) 2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシプロピル-3'-t-ブチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール

【0060】

【化15】



紫外吸収体	1 mmのフィルムとして400 nmにおいて 85%の吸収を達成するための共重合体中の重量%	
	例 5	例 8
モノマーA(1)	< 1. 0	14~16
例 5	1. 0	1. 0
例 8	1. 4~1. 6	1. 0
例 9	8	8

(1) モノマーA = 4-(2'-アクリロキシエトキシ)-2-ヒドロキシベンゾフェノン
例5、8及び9のベンゾトリアゾールモノマー並びにモノマーAの吸光率を塩化メチレン溶液中で測定した。吸光率 ϵ は下式に従って化合物のモル吸光率の尺度となる。

【0064】

【数1】

$$\epsilon = \frac{A}{c b}$$

【0065】ここでA=吸光度

c=溶質の濃度(モル/リットル);及び

b=試料内の光線の径路長さ(cm)

吸光度は、たとえばR. M. シルバースタイン及びG. ※

紫外吸収体	λ_{max_1} nm	λ_{max_2} nm	$\epsilon (1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$		
			λ_{max_1} nm	λ_{max_2} nm	400 nm
例 5	311	348	14. 675	16. 286	755
例 8	298	336	13. 496	17. 181	7
例 9	299	337	13. 555	16. 326	22
モノマーA	285	323	15. 783	10. 175	25

出発反応物として適当な2-(2'-ヒドロキシ-5'-ヒドロキシアルキルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールを用いて、例8の手順に従ってその他の2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリリルオキシアルキル)-2H-ベンゾトリアゾールを容易に製造することができる。これらの化合物に対しては2~8炭素原子を含有するアルキル基が好適である。

* 【0061】2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシプロピルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール(V)の製造における中間体として。

【0062】例8及び例9のモノマーはメタクリル酸メチル及びアクリル酸エチルと容易に共重合し、それを前記のようにフィルム状に熱プレスした。両モノマーは共に有効な紫外吸収体であるけれども、厚さ1mmのフィルムについて400 nmで85%の吸収率を達成するためには例5の好適モノマーと比較して著しく高い濃度を必要とした。比較データを次に示す:

【0063】

【表1】

*

1 mmのフィルムとして400 nmにおいて

85%の吸収を達成するための共重合体中の重量%

※ C. バツスター、"有機化合物の分光分析的同定" 第2版、ジョン・ワイリー・エンド・サンズ、ニューヨーク、1967中に記すように、紫外-可視分光光度計を用いる常法に従って測定する。 ϵ は吸光度に比例するから、比較的大きい ϵ を有する化合物は比較的低濃度において比較的大きな紫外吸収を与える。

【0066】本発明のベンゾトリアゾールは200~400 nmの紫外領域に強く吸収し且つ400 nmより長波長で急激に吸収を中断する。ヒドロキシベンゾフェノン対照物(モノマーA)は吸収が比較的強く且つ可視範囲にまでわたる広い吸収帯を示す。上記のモノマー類に対する吸光率曲線を第2図にプロットし、且つデータを下表に要約する。

【0067】

【表2】

紫外吸収率	$\epsilon (1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$		
	λ_{max_1} nm	λ_{max_2} nm	400 nm
例 5	14. 675	16. 286	755
例 8	13. 496	17. 181	7
例 9	13. 555	16. 326	22
モノマーA	15. 783	10. 175	25

【0068】例10

例8のモノマー(純度>99.9%)をトルエン中で50°Cにおいて63時間単独重合させることによって、25°Cのクロロホルム中の重量で0.5%の溶液として測定して1.87 d l/gのインヘレント粘度と116°CのTgを有する高分子量重合体を本質的に100%の転化率で取得した。このホモポリマーは紫外吸収性を増大

させるために重合体フィルム中に添加するための添加剤として有用である。

【0069】例11

例6の一般的手順に従って例8のモノマーをメタクリル酸メチル及び選択した第三のモノマーと共に重合させることによって、眼内レンズの製造において有用な種々の共重合体及びターポリマーを得た。好適な重合体は、射出成形に適するT_g及びメルトイソブチレン値並びに良好な光学的透明性に基づいて選んだ。16%の例8のモノマー及び6%のメタクリル酸ステアリル又は10%のアクリル酸エチルの何れかとのMMAのターポリマーは、何ら顕著な黄変の効果なしに、特に良好な光学的透明性を与えた。それ故、例8のベンゾトリアゾールモノマーは、ベースポリマーの黄変を避ける必要のある場合の用途に対して、好適な紫外吸収体である。このターポリマーフィルムは400nmで10~14%、700nmで88~90%の透過率値を有していた。ターポリマーのインヘレント粘度は約0.35~0.80の範囲にあり、T_gは110~115℃の程度であった。

【0070】MMAと16%の例9のベンゾトリアゾールモノマーの匹敵する共重合体及び10%のアクリル酸エチルとのターポリマーを製造してフィルム状にプレスした。これらのフィルムに対する透過率値は400nmで4~5%、700nmで85~88%であって、例9のモノマーが例8のモノマーよりも有効な紫外吸収体であることを指示する。

【0071】本発明のベンゾトリアゾールは多くの不飽和モノマーと共に重合させて望ましい紫外吸収特性を有する重合体組成物を与えることができる。別法として、本発明のベンゾトリアゾールの単独重合体又は共重合体は広い範囲の有機重合体への添加剤として使用して、紫外吸収性を付与することができる。本発明のベンゾトリアゾールモノマー及び重合体と組み合わせて有用な重合体及び共重合体の代表的な例は以下のとおりである：

(a) モノーまたはジオレフインから誘導される重合体、たとえば場合によっては架橋してあってもよいポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリメチルブテン-1、ポリメチルペンテン-1、ポリイソブレン、ポリブタジエン。

【0072】(b) (a)に挙げた単独重合体の混合物、たとえばポリプロピレンとポリエチレン、ポリプロピレンとポリブテン-1、ポリプロピレンとポリイソブチレンの混合物。

【0073】(c) (a)に挙げた単独重合体に基づくモノマーの共重合体、たとえばエチレン/プロピレン共重合体、プロピレン/ブテン-1共重合体、プロピレン/イソブチレン共重合体、エチレン/ブテン-1共重合体並びにエチレンとプロピレンのジエン、たとえばヘキサジエン、ジシクロペンタジエン又はエチリデンノルボルネンとターポリマー、及びα-オレフイン、たとえ

ば、エチレンとアクリル酸又はメタクリル酸との共重合体。

【0074】(d) ポリスチレン。

【0075】(e) スチレン及びα-メチルスチレンの共重合体たとえばスチレン/ブタジエン共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/アクリロニトリル/メタクリル酸エステル共重合体、スチレン/アクリロニトリル/メタクリル酸エステル共重合体、衝撃強さを与るためにアクリル酸エステル重合体で変性したスチレン/アクリロニトリル共重合体並びにブロック共重合体、たとえば、スチレン/ブタジエン/スチレンブロック共重合体。

【0076】(f) スチレンのグラフト共重合体、たとえばポリブタジエンへのスチレンのグラフト重合体、一般にアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン又はABSプラスチックと呼ばれるポリブタジエンへのスチレンとアクリロニトリルのグラフト重合体及びそれらと(e)に挙げた共重合体との混合物。

【0077】(g) ハロゲン含有ビニル重合体、たとえばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリクロロプロレン、塩化ゴム、塩化ビニル/塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、塩化ビニリデン/酢酸ビニル共重合体。

【0078】(h) α, β-不飽和酸及びその誘導体から誘導される重合体、ポリアクリル酸エステル及びポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド及びポリアクリロニトリル。本発明の化合物はアクリル酸と1種以上のその誘導体の共重合体から成る熱硬化性アクリル樹脂ラッカー及びメラミン-ホルムアルデヒド樹脂において有利に使用することができる。

【0079】(i) 不飽和アルコール及びアミン類から並びにそれらのアシル誘導体又はアセタールから誘導される重合体、たとえばポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリフタル酸アリル、ポリアリルメラミン及びそれらと他のビニル化合物の共重合体、たとえばエチレン/酢酸ビニル共重合体。

【0080】(j) エポキシドから誘導される単独重合体及び共重合体、たとえば、ポリエチレンオキシド又はビスグリシジルエーテルから誘導される重合体。

【0081】(k) ポリアセタール類、たとえばポリオキシメチレン、並びにコモノマーとしてエチレンオキシドを含有するポリオキシメチレン類。

【0082】(l) ポリアルキレンオキシド、たとえばポリオキシエチレン、ポリプロピレンオキシド又はポリブチレンオキシド。

【0083】(m) ポリフエニレンオキシド。

【0084】(n) たとえばウレタンコーティングにおけるような、ポリウレタン及びポリ尿素。

【0085】(o) ポリカーボネート。

【0086】(p) ポリスルホン。

【0087】(q) ジアミンとジカルボン酸から及び／又はアミノカルボン酸あるいは相当するラクタムから誘導されるポリアミド及びコポリアミド、たとえばポリアミド6、ポリアミド6／6、ポリアミド6／10、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリ-m-フェニレンイソフタルアミド。

【0088】(r) ジカルボン酸とジアルコールから及び／又はヒドロキシカルボン酸あるいは相当するラクトンから誘導されるポリエステル、たとえば、ポリエチングリコールテレフタレート、ポリー-1, 4-ジメチロールシクロヘキサンテレフタレート。

【0089】(s) 一方においてアルデヒドと他方においてフェノール、尿素及びメラミンから誘導される架橋した重合体、たとえばフェノール／ホルムアルデヒド、尿素／ホルムアルデヒド及びメラミン／ホルムアルデヒド樹脂。

【0090】(t) アルキド樹脂、たとえばグリセリン／フタル酸樹脂及びそれらとメラミン／ホルムアルデヒド樹脂との混合物。

【0091】(u) 飽和及び不飽和ジカルボン酸と多価アルコールのコポリエステル及び架橋剤としてのビニル化合物から誘導される不飽和ポリエステル樹脂且つまたそれらのハロゲン含有耐炎化変性物。

【0092】(v) 天然重合体、たとえばセルロース、ゴム並びにそれらの化学的変性同族誘導体、たとえば酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース及び酪酸セルロース並びにセルロースエーテル、たとえばメチルセルロース。

* 【0093】特に有用な組成物は重量で0.1～20%の本発明のベンゾトリアゾールと、たとえばスチレン、メチルスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、フッ化ビニル、エチレン、プロピレン及びそれらの混合物からなる共重合体である。

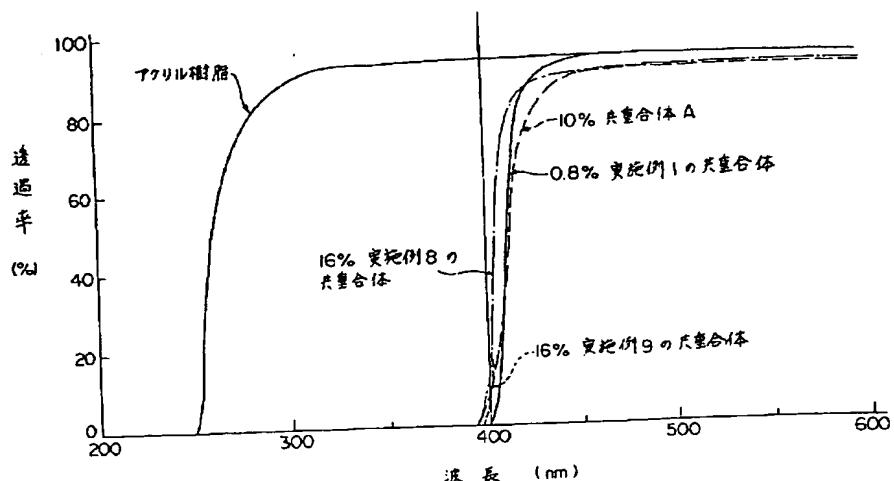
【0094】本発明のベンゾトリアゾールの単独重合体及び共重合体は、プラスチック及びその他の有機材料が自然又は人工的の何れかの源泉からの紫外線にさらされる場合に、紫外吸收性のそれらの材料の配合において広い用途が見出される。前記の眼内レンズ及びコンタクトレンズにおける医学的な用途に加えて、本発明の材料は、たとえば太陽エネルギー収集器、重合体コーティング、透明プラスチックフィルム、蛍光散乱器、包装材料、ビニル窓被覆、自動車塗料及びインテリヤ被覆、エポキシ類、ガラス繊維構造物などの多くの工業的用途において有用である。多くのその他の用途は、この分野に経験の深い者には上記の詳細な説明の結果として容易に明らかとなるであろう。

【図面の簡単な説明】

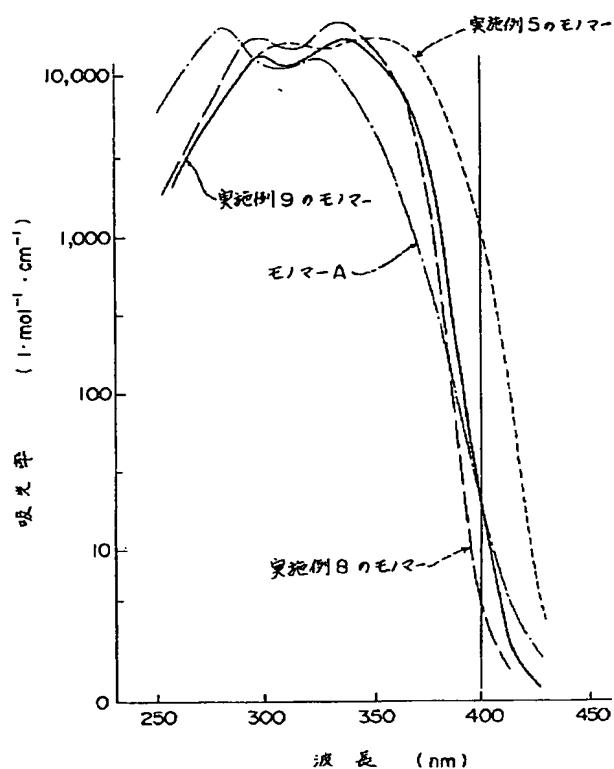
【図1】図1は公知の紫外吸收性モノマー4-(2'-アクリルオキシエトキシ)-2-ヒドロキシベンゾフェノン10%を含有するメタクリル酸メチルの共重合体(共重合体A)と例7の重合体について、厚さ1mmのフィルムとして比較した紫外透過曲線である。

【図2】図2は例5、8及び9のモノマー並びにヒドロキシベンゾフェノン対照物(モノマーA)に対する吸光率と波長の関係のプロットである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵
// (C 08 L 101/00
39:00)

識別記号 庁内整理番号 F I
7921-4 J

技術表示箇所

(72) 発明者 山田 陽
京都府京都市伏見区桃山町養斎9番地25